

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

Reference (4)

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C08K 3/34, C08L 69/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/34371</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Juni 2000 (15.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09100 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. November 1999 (25.11.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 56 484.8      8. Dezember 1998 (08.12.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). KELLER, Bernd [DE/DE]; Im Winkel 34, D-47608 Geldern (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> POLYCARBONATE MOLDING MATERIALS EXHIBITING IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES <b>(54) Bezeichnung:</b> POLYCARBONAT-FORMMASSEN MIT VERBESSERTEN MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN <b>(57) Abstract</b> The invention relates to thermoplastic molding materials containing thermoplastic polycarbonate and 0.01 to 30 wt. parts per 100 wt. parts (polycarbonate) of silicon compounds with an average particle diameter ranging from 0.01 to 20 µm. <b>(57) Zusammenfassung</b> Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend thermoplastisches Polycarbonat und 0.01 bis 30 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (Polycarbonat) Siliciumverbindungen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0.01 bis 20 µm.		

BEST AVAILABLE COPY

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Polycarbonat-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Silicium-  
5 Verbindungen, die eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit, verbessertes ESC-Verhalten sowie eine verbesserte Reißdehnung aufweisen.

Thermoplastische Formmassen insbesondere solche, die Homo-und/oder Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polycarbonate sowie Polyester enthalten, sind aus einer Vielzahl Veröffentlichungen  
10 bekannt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von ABS-Polymerisaten. Nur beispielhaft sei auf folgende Dokumente hingewiesen: DE-A-19616968, WO 97/40092, EP-A-728811, EP-A-315868 (= US-A-4937285), EP-A 0174493 (US-P 4983658), US-P 5030675, JA 59202240, EP-A 0363608 (= US-P 5204394), EP-A 0767204,  
15 EP-A 0611798, WO 96/27600, EP-A 0754531.

EP-A 761 746 beschreibt Formmassen auf Basis von Polycarbonat und gegebenenfalls anderen Thermoplasten, die feinstteilige anorganische Pulver und Flamm-  
schutzmittel enthalten. Silicium und Siliciumdioxid sind neben einer Vielzahl von  
20 aufgezählten feinstteiligen anorganischen Verbindungen ebenfalls erwähnt.

Die in diesem Stand der Technik beschriebenen thermoplastischen Formmassen sind in ihren mechanischen Eigenschaften noch verbesserungsbedürftig. Dies gilt insbesondere für die Anwendung dieser Formmassen in sicherheitsrelevanten Teilen z.B.  
25 in der Kfz-Industrie, wo hohe Anforderungen an die Reißdehnung, das ESC-Verhalten und die Wärmeformbeständigkeit gestellt werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Polycarbonat Formmassen ein verbessertes ESC-Verhalten, eine bessere Reißdehnung und eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit aufweisen, wenn ihnen Silicium-Verbindungen bestimmter Größe zuge-  
30 setzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine thermoplastische Formmasse enthaltend thermoplastisches Polycarbonat und 0.01 bis 30 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile Polycarbonat, Silicium-Verbindungen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von bevorzugt 0.01-20 µm besonders bevorzugt 0.01-10 µm, ganz besonders bevorzugt sind Teilchendurchmesser von 3-50 nm, höchst bevorzugt 5-15 nm.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin thermoplastische Formmassen enthaltend

10

A. 40 bis 98 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

15

B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-Teile, eines Vinyl-(Co)-polymerisats aus wenigstens einem Monomeren ausgewählt aus der Reihe Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylaten mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylaten, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleinimiden,

20

C. 0.5 bis 60 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teilen eines Ppropfpolymerisates bestehend aus mindestens zwei Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Olefine, wie z.B. Ethylen, Propylen, Chloropren, Butadien, Isopren, Vinylacetat, Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Vinylcyanide, wie z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte-Maleinimide.

25

D. 0.01 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 0.1 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0.5 bis 10 Gew.-Teile Silicium-Verbindungen mit einem mittleren

30

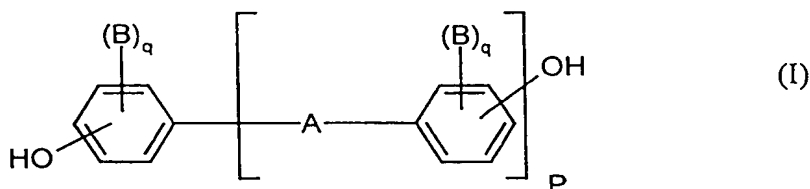
Teilchendurchmesser 0.01-20  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0.01-10  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 3-50 nm, höchst bevorzugt 5-15 nm.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Zusatzstoffe (Komponente E) weiterhin enthalten: übliche Flammschutzmittel, feinstteilige anorganische Verbindungen oder fluorierte Polyolefine als Anti-Dripping Mittel sowie eine Mischung davon. Die Flammschutzmittel und feinstteiligen anorganischen Verbindungen werden im allgemeinen jeweils in einer Menge von 0,1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-Teilen verwendet. Die fluorierten Polyolefine werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,25 bis 2 Gew.-Teilen eingesetzt.

Die Summe aller Gewichtsanteile A + B + C + D ergibt 100.

### Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



worin

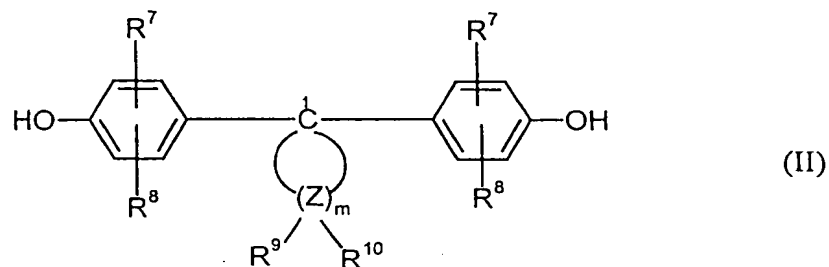
A eine Einfachbindung C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylen, -S- oder -SO<sub>2</sub>-,

B Chlor, Brom,

q 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind,

5 oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),



worin

10

$R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl, und  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Benzyl,

15

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

$R^9$  und  $R^{10}$  für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,

20

und

Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z  $R^9$  und  $R^{10}$  gleichzeitig Alkyl bedeuten.

25

Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

5

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

10

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

15

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

20

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach den Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

25

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2842005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3506472.2 wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Oc-

30

tylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (I) und/oder (II).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ ), Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10000 bis 200000, vorzugsweise 20000 bis 80000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0.05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester-carbonate ersetzt werden. Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der DE-OS 3334872 und in der US-PS 3821325 beschrieben.

### Komponente B

Erfindungsgemäß einsetzbare Vinyl-(Co)polymerisate gemäß Komponente B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol



und/oder kernsubstituierten Styrolen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituierte Maleinimide (B.2).

5

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylsäureester wird Methylmethacrylat genannt.

10

Thermoplastische (Co)polymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente B können bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente C als Nebenprodukt entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an (Co)polymerisat B bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation nicht mit ein.

15

Die (Co)polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

20

Die thermoplastischen (Co)polymerisate B enthalten 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teile B.1 und 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teile B.2.

25

Besonders bevorzugte (Co)polymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methmethacrylat.

30

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate

gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15000 und 200000.

- 5 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.
- 10 Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiterer Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.
- 15 Die Molekulargewichte (Zahlenmittel  $\bar{M}_n$ ) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60000 bis 200000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0.3 bis 0.9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn,
- 20 Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

- Anstelle von Styrol können die Vinyl(Co)polymerisate B auch kernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole wie  $\alpha$ -Methylstyrol, die gegebenenfalls auch halogeniert (vorzugsweise mit
- 25 Chlor und/oder Brom) sein können, enthalten.

### Komponente C

- Die Pfropfpolymerisate C umfassen z.B. Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden
- 30 Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril,

Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Thoughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C umfassen Pfropfpolymerisate aus:

10

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

15

C.1.1 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, mit Halogen oder Methyl kernsubstituiertem Styrol, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, insbesondere Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

20

C.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-bzw. phenyl-N-substituierte Maleimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

25

C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1694173 (=US-PS 3564077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Buta-

30

dien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2348377 (=US-PS 3919353) beschrieben sind.

5 Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2035390 (=US-PS 3644574) oder in der DE-OS 2248242 (=GB-PS 1409275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate C sind Pfropfpolymerisate, die durch Pfropfreaktion von

10

I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

15

II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pfropfgrundlage

20

erhältlich sind.

25

Der Gelanteil der Pfropfgrundlage II beträgt vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  des Pfropfpolymerisats 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 0,6  $\mu\text{m}$ .

30

(Meth)-Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Ppropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie  
5 Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Ppropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Der Ppropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Ppropfmonomeren zur Ppropfgrundlage und ist dimensionslos.  
10

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenzmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt  
15 werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. auch Ppropfpolymerisate aus

- 20 (a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-20^{\circ}\text{C}$  als Ppropfgrundlage und
- (b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren (vgl. C.1) als Ppropfmonomere.

25 Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen die-  
30 ser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0.02 bis 5, insbesondere 0.05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage (a) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in Offenlegungsschriften DE-OS 3704657, DE-OS 3704655, DE-OS 3631540 und DE-OS 3631539 beschrieben werden.

5

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

10

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

15

#### **Komponente D**

20

Erfindungsgemäß einsetzbar sind Verbindungen des Siliciums mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe, Metallen der 1. bis 8. Nebengruppe, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff Schwefel und Halogene.

25

Besonders bevorzugt sind Oxide des Siliciums.

Insbesondere bevorzugt sind Oxide des Siliciums mit hydrophilem Charakter.

30

Die Teilchengröße beträgt bevorzugt 0.01-20 µm besonders bevorzugt 0.01-10 µm, ganz besonders bevorzugt sind Teilchendurchmesser von 3-50 nm, höchst bevorzugt 5-15 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeuten immer den mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$ , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z.Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

5

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

10

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die

15

Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

### **Komponente E**

20

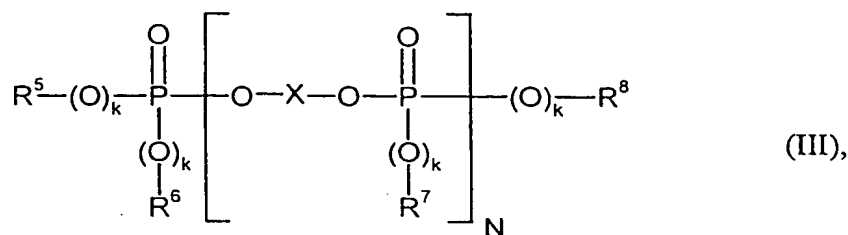
Die erfindungsgemäßen Formmassen können im allgemeinen 0,1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-Teile Flammenschutzmittel enthalten. Beispielhaft werden als Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg- Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimonoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-oxid, Zirkon-hydroxid, Molybden-oxid, Ammonium-molybdat, Zinn-borat, Ammonium-borat, Barium-metaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

30



Als Flammenschutzverbindungen können ferner Phosphorverbindungen, wie sie in EP-A 363608, EP-A 345522 oder EP-A 640655 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Solche Phosphorverbindungen sind beispielsweise Phosphorverbindungen der Formel (III)



in welcher

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl bedeuten.

Bevorzugt stehen  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl. Die aromatischen Gruppen  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (III) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (I) ab. Besonders bevorzugt sind Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierte oder bromierte Derivate.

k in der Formel (III) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist k gleich 1.

5 N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für 0 bzw. einen durchschnittlichen Wert von 0.3 bis 20, besonders bevorzugt 0.5 bis 10, insbesondere 0.5 bis 6.

10 Mischungen aus Phosphorverbindungen der Formel (III) enthalten vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen.

15

Monophosphorverbindungen der Formel (III) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

20

Die Mischungen aus Monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (III) weisen durchschnittliche N-Werte von 0.3 bis 20, bevorzugt 0.5 bis 10, insbesondere von 0.5 bis 6 auf.

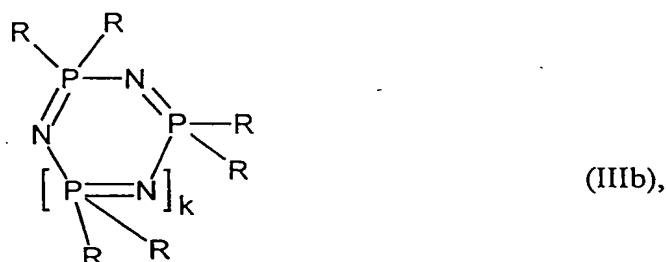
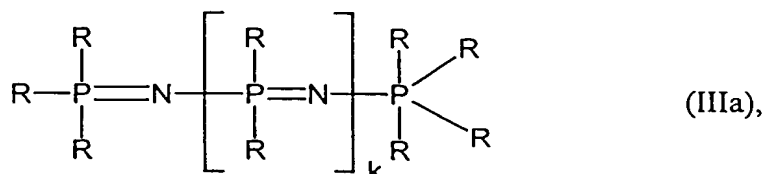
25

Die Phosphorverbindungen gemäß Formel (III) sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363608, EP-A 640655, EP-A 542522) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

30

Weitere Phosphorhaltige Verbindungen, die als Flammenschutzmittel eingesetzt werden können, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (IIIa) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (IIIb)

5



10

wobei:

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C<sub>5</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, steht,

20

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

Beispielhaft seien genannt:

5 Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

10 Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (IIIa) und (IIIb) können verschieden sein.

Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728811, DE-A 1961668 und WO 97/40092 beschrieben.

15

Die erfindungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls von Verbindungen der Formeln (III), (IIIa) und (IIIb) verschiedene Flammenschutzmittel in einer Menge bis zu 20 Gew.-Teilen enthalten. Bevorzugt sind synergistisch wirkende Flammenschutzmittel. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze oder Siloxanverbindungen genannt. Die erfindungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls von den anorganischen Verbindungen D abweichende anorganische Substanzen enthalten wie beispielsweise anorganische

20 Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxid, Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkoniumoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat und Zinnoxid.

25

30 Bevorzugte Flammenschutzmittel sind ausgewählt aus Phosphorverbindungen der Formeln (III), (IIIa) und (IIIb) oder Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind

Phosphorverbindungen der Formel (III). Ferner können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen feinstteilige anorganische Verbindungen enthalten, die sich günstig auf die Flammsechutzeigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen auswirken. Diese anorganischen Verbindungen umfassen Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und/oder Silicium, wobei die Siliciumverbindungen verschieden von denen gemäß Komponente D) sind.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WC, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH), ZrO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisenoxide, NaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Vanadiumoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d<sub>50</sub>, ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

- 5 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die
- 10 Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Weiterhin können fluoridierte Polyolefine zugesetzt werden. Die fluoridierten Polyolefine sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über  $-30^{\circ}\text{C}$ , in

15 der Regel von über  $100^{\circ}\text{C}$ , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0.05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluoridierten Polyolefine eine Dichte von 1.2 bis 2.3  $\text{g/cm}^3$ .

- 20 Bevorzugte fluoridierte Polyolefine sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate.

Die fluoridierten Polyolefine sind bekannt (vgl. „Vinyl and Related Polymers“ von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; „Fluoropolymers“ von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band

25 13, 1970, Seite 623 bis 654; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A,

30 Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3671487, 3723373 und 338092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z.B. US-Patent 2393967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1.2 und 2.3 g/cm<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße zwischen 0.05 und 1.000 nm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0.05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1.2 bis 1.9 g/cm<sup>3</sup>. Sie werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate C eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2.0 g/cm<sup>3</sup> bis 2.3 g/cm<sup>3</sup>.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus Komponente C und dem fluorierten Polyolefin wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0.05 bis 2 µm, insbesondere 0.1 bis 0.6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines fluorierten Polyolefins in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0.05 bis 20 µm, insbesondere von 0.08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

Die wäßrige Emulsion des Pffropfpolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Ppropfpolymerisats in der koagulierten Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

5

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat C zum fluorierten Polyolefin bei 95:5 bis 60:40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

10

15

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

20

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin übliche Additive, wie Anti-Dripping-Mittel (verschieden von E) Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

25

Als Füll- und Verstärkungsmaterialien sind beispielsweise Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Silicate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung geeignet. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

30



Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen, enthaltend Komponenten A bis E und gegebenenfalls weitere Additive, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelz-  
10 compoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die fluorierten Polyolefine vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt werden.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

- 15 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörpern durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für  
20 Büromaschinen, wie Computer, Drucker, Monitore oder Abdeckplatten für den Bau-  
sektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

- 25 Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

- 30 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

## Beispiele

### Komponente A

- 5 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität 1.252 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0.5 g/100 ml.

### Komponente B

- 10 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0.55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

### Komponente C

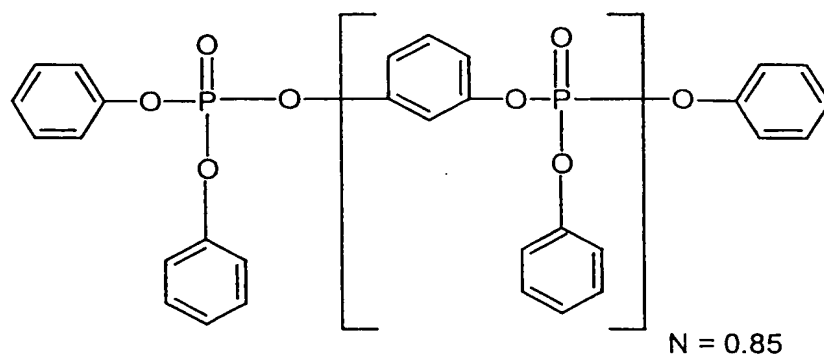
- 15 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

### Komponente D

- 20 Als feinstteilige anorganische Verbindung wird Siliciumdioxid eingesetzt, welches z.B. in Form von Aerosil 300 (D.1, hydrophil) oder Aerosil R812 (D.2, hydrophob) geschehen kann. Die mittlere Teilchengröße des Materials beträgt ca. 7 nm.

- 25 Komponente E

Als Flammschutzmittel wird Komponente E.1 eingesetzt:



5 Tetrafluorethylenpolymerisat (Komponente E.2) wird als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E.2 in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0.05 und 0.5  $\mu\text{m}$ . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0.4  $\mu\text{m}$ .

### Herstellung von E.2

15 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C vermischt und mit 1.8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{MgSO}_4$  (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann zusammen mit dem Flammenschutzmittel (Komponente E.1) und mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

### Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3 l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

5

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Masse-temperatur 260°C untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung 1.2 bis 2.4 %) und bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung in Abhängigkeit von der Vordehnung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

10

15

Die Reißdehnung DR wird im Rahmen der Bestimmung des Zug-E-Moduls nach Methode ISO 527 an F3 Schulterstäben bestimmt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53460 beziehungsweise ISO 306.

20

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1**

Beispiele	1 (Vergleich)	2	3
Komponenten: [%]			
A	68.4	67.9	67.9
B	9.3	9.2	9.2
C	6.8	6.8	6.8
D.1	-	0.75	-
D.2	-	-	0.75
E.1	10,8	10,8	10,8
E.2	4,2	4,2	4,2
Additive	0,5	0,35	0,35
Eigenschaften:			
Vicat B 120 [°C]	93	95	97
ESC-Verhalten Vordehnung 0,8 % / 5 min	BR	kein BR	kein BR
ESC-Verhalten Vordehnung 1,8 % / 5 min	BR	BR	BR
Reißdehnung [%]	35.2	73.2	58.2

5 BR = Bruch

Es ist ersichtlich, daß  $\text{SiO}_2$  die Reißdehnung, den Vicat und das ESC-Verhalten verbessert, wobei die Reißdehnung besonders bei der Verwendung von hydrophilem  $\text{SiO}_2$  (Komponente D.1) besonders stark verbessert wird.

### Patentansprüche

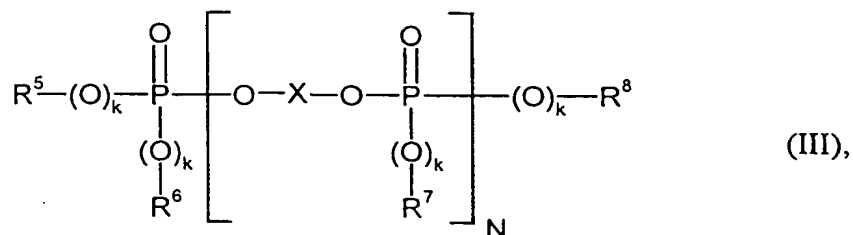
- 5 1. Thermoplastische Formmassen enthaltend thermoplastisches Polycarbonat und 0,01 bis 30 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile Polycarbonat, Siliciumverbindungen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 nm bis 20  $\mu$ m.
- 10 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Siliciumverbindung 1 nm bis 10  $\mu$ m beträgt.
- 15 3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Siliciumverbindung 3 bis 50 nm beträgt.
4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Siliciumverbindung 5 bis 15 nm beträgt.
- 20 5. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie hydrophile Siliciumverbindungen enthalten.
6. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie Oxide des Siliciums enthalten.
- 25 7. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 enthaltend
  - A. 40 bis 99 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
  - 30 B. 0 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats,

C. 0.5 bis 60 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,

D. 0.1 bis 30 Gew.-Teile einer Siliciumverbindung.

- 5 8. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 7, enthaltend Flamm-  
schutzmittel, feinstteilige organische Verbindungen oder fluorierte Polyolefine oder  
Mischungen davon.
- 10 9. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile eines aro-  
matischen Polycarbonats A.
10. Formmassen gemäß Anspruch 7, enthaltend Pfropfpolymerisate C hergestellt  
durch Copolymerisation von
- 15 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus
- 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, mit Halogen oder Alkyl kern-  
substituiertem Styrol, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat oder  
Mischungen dieser Verbindungen und
- 20 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylmethacrylat,  
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl- bzw. phenyl-N-sub-  
stituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- 25 5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter  
-10°C.
11. Formmasse nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammen-  
schutzmittel Phosphorverbindungen enthält.

12. Formmasse nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphorverbindungen der Formel (III)



5

in welcher

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituierendes  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,

10

$k$  unabhängig voneinander, 0 oder 1,

15

$N$  0 bis 30,

$X$  einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeutet,

20

enthält.

13. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse wenigstens eines weiteren von Formel (III) verschiedenen Flammenschutzmittels enthalten.

25



14. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei sie mindestens ein Additiv aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
- 5 15. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
16. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/EP 99/09100

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08K3/34 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1998-071966 XP002132320 -& JP 09 310011 A (NIPPON GE PLASTICS KK), 2 December 1997 (1997-12-02) abstract	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1997-448658 XP002132321 -& WO 97 31980 A (KANEKA CORP), 4 September 1997 (1997-09-04) abstract	1-16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2000

Date of mailing of the international search report

21/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Russell, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/EP 99/09100

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 066 772 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 15 December 1982 (1982-12-15) page 15, line 1-4 claims 1-4,8	1-6, 9, 14-16
X	EP 0 755 977 A (GEN ELECTRIC) 29 January 1997 (1997-01-29) page 5, line 53 - line 55 Abstract, 4 tables I, II claims 1,2,6-8	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09100

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 9310011	A	02-12-1997	NONE		
WO 9731980	A	04-09-1997	EP	0884366 A	16-12-1998
EP 0066772	A	15-12-1982	US	4478964 A	23-10-1984
			CA	1197937 A	10-12-1985
			JP	57209955 A	23-12-1984
EP 0755977	A	29-01-1997	CN	1145932 A	26-03-1997
			JP	9104811 A	22-04-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/09100

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08K3/34 C08L69/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1998-071966 XP002132320 -& JP 09 310011 A (NIPPON GE PLASTICS KK), 2. Dezember 1997 (1997-12-02) Zusammenfassung	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1997-448658 XP002132321 -& WO 97 31980 A (KANEKA CORP), 4. September 1997 (1997-09-04) Zusammenfassung	1-16

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, G

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 066 772 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 15. Dezember 1982 (1982-12-15) Seite 15, Zeile 1-4 Ansprüche 1-4,8	1-6, 9, 14-16
X	EP 0 755 977 A (GEN ELECTRIC) 29. Januar 1997 (1997-01-29) Seite 5, Zeile 53 - Zeile 55 Zusammensetzung 4 Tabellen I, II Ansprüche 1, 2, 6-8	1-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 99/09100

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 9310011	A	02-12-1997	KEINE		
WO 9731980	A	04-09-1997	EP	0884366 A	16-12-1998
EP 0066772	A	15-12-1982	US	4478964 A	23-10-1984
			CA	1197937 A	10-12-1985
			JP	57209955 A	23-12-1984
EP 0755977	A	29-01-1997	CN	1145932 A	26-03-1997
			JP	9104811 A	22-04-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**